

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

- ⓪ For more records, click the Records link at page end.
- ⓪ To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- ⓪ To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- ⓪ To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

☒ Select All  
☒ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Format  
 Display Selected Fre

1. ☐ 5/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009657772 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1993-351324/199344

XRAM Acc No: C93-155862

Oxidn. hair dyeing compsn. developed in alkaline medium -  
 contg. 2-substd. para-aminophenol and hydroxy-indole coupler gives warm  
 shades of good fastness

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA )

Inventor: AUDOUSSET M P; COTTERET J; AUDOUSSET M

Number of Countries: 019 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9320794	A1	19931028	WO 93FR349	A	19930407	199344 B
FR 2689761	A1	19931015	FR 924346	A	19920409	199349
ZA 9302494	A	19940126	ZA 932494	A	19930407	199409
AU 9339563	A	19931118	AU 9339563	A	19930407	199410
EP 593711	A1	19940427	EP 93909002	A	19930407	199417
			WO 93FR349	A	19930407	
JP 6508376	W	19940922	JP 93518039	A	19930407	199442
			WO 93FR349	A	19930407	
US 5518506	A	19960521	WO 93FR349	A	19930407	199626
			US 93162080	A	19931209	
			US 95458236	A	19950602	
EP 593711	B1	19960612	EP 93909002	A	19930407	199628
			WO 93FR349	A	19930407	
DE 69303142	E	19960718	DE 603142	A	19930407	199634
			EP 93909002	A	19930407	
			WO 93FR349	A	19930407	
ES 2088280	T3	19960801	EP 93909002	A	19930407	199637
AU 672400	B	19961003	AU 9339563	A	19930407	199708

Priority Applications (No Type Date): FR 924346 A 19920409

Cited Patents: EP 359618; EP 395837; EP 446132; FR 2636235; FR 2636236

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
WO 9320794	A1	F	30	A61K-007/13	
FR 2689761	A1		24	A61K-007/13	
ZA 9302494	A		25	A61K-000/00	
AU 9339563	A			A61K-007/13	Based on patent WO 9320794
EP 593711	A1	F		A61K-007/13	Based on patent WO 9320794
JP 6508376	W			A61K-007/13	Based on patent WO 9320794
US 5518506	A		7	A61K-007/13	Cont of application WO 93FR349
					Cont of application US 93162080
EP 593711	B1	F	9	A61K-007/13	Based on patent WO 9320794
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE					
DE 69303142	E			A61K-007/13	Based on patent EP 593711
					Based on patent WO 9320794
ES 2088280	T3			A61K-007/13	Based on patent EP 593711
AU 672400	B			A61K-007/13	Previous Publ. patent AU 9339563
					Based on patent WO 9320794

Abstract (Basic): WO 9320794 A

Keratin fibres (esp. human hair) are dyed by applying (1) at least one substd. p-aminophenol of formula (I) or its acid addn. salt and (2) 6- and/or 7-hydroxyindole. The colour is developed at alkaline pH using

an oxidising agent. In (I), Y = O or S; R = 1-4C alkyl or monohydroxyalkyl, or 2-4 C polyhydroxyalkyl.

Also new are hair dyeing compsns. contg. (a) a mixt. of (I) and (II) and (b) an oxidising agent, the pH of the components being such that after mixing at ratio 9:1-1:9 the mixt. has pH over 7.

The oxidising agent is pref. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, urea peroxide, alkali bromo, or persalts, it is present together with (I) and (II), or applied separately (at the same time or sequentially). The coupler is partic. 6-hydroxyindole (IIa).

USE/ADVANTAGE - (I) provide a wide range of colours with 'warm' shades. These have better fastness to light, washing, bad weather, perspiration and various hair treatment processes than known dyeings.

Dwg. 0/0

Title Terms: OXIDATION; HAIR; DYE; COMPOSITION; DEVELOP; ALKALINE; MEDIUM;  
CONTAIN; SUBSTITUTE; PARA; AMINOPHENOL; HYDROXY; INDOLE; COUPLE; WARM;  
SHADE; FAST

Derwent Class: D21; E14; E24

International Patent Class (Main): A61K-000/00; A61K-007/13

File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

☒ Select All

☒ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Display Selected

Format

Free ☒

© 2003 Dialog, a Thomson business

(51) Int.Cl.<sup>3</sup>

A 61 K 7/13

識別記号

庁内整理番号

F I

8615-4C

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 10 頁)

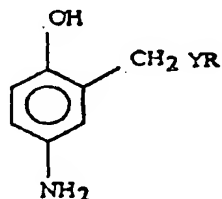
(21) 出願番号 特願平5-518039  
 (86) (22) 出願日 平成5年(1993)4月7日  
 (85) 翻訳文提出日 平成5年(1993)12月8日  
 (86) 国際出願番号 PCT/FR93/00349  
 (87) 国際公開番号 WO93/20794  
 (87) 国際公開日 平成5年(1993)10月28日  
 (31) 優先権主張番号 92/04346  
 (32) 優先日 1992年4月9日  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)  
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, CA, JP, US

(71) 出願人 ロレアル  
 フランス国エフ-75008 バリ, リュ ロ  
 ワイヤル, 14  
 (72) 発明者 コテレ, ジャン  
 フランス国エフ-78480 ヴィルニュイユ  
 -シュル-セヌ, アレ デ ムニエル  
 15  
 (72) 発明者 オドゥセ, マリー バスカル  
 フランス国エフ-92300 ルヴァロワープ  
 レ, リュ ボダン 106  
 (74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54) 【発明の名称】 2-位置置換のパラ-アミノフェノールを6-又は7-ヒドロキシインドールと併用してアルカリ媒体中でケラチン繊維を染色する方法及び本方法で使用する組成物

## (57) 【要約】

アルカリ性媒体で2位置で置換したパラ-アミノフェノールと6-または7-ヒドロキシインドールとを組み合わせて使用するケラチン繊維の染色方法および本方法に使用する組成物。本発明は式：

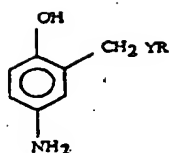


(1)

(式中、Yは酸素または硫黄であり、Rはアルキル、モノヒドロキシアルキルまたはポリヒドロキシアルキルである)を有する少なくとも1種のパラ-アミノフェノールおよびその酸付加塩をケラチン繊維に適用し、着色はアルカリ性pHで酸化剤を使用して発色することを特徴とする、ケラチン繊維の染色方法に関する。

## 請求の範囲

1. 式:



(1)

(式中、Yは酸素原子または硫黄原子を表わし、RはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキルまたはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>ポリヒドロキシアルキル基を表わす)の2位で置換した少なくとも1種のパラ-アミノフェノールおよびその酸付加塩、および6-ヒドロキシインドールおよび/または7-ヒドロキシインドールをケラチン繊維に適用し、着色はアルカリ性pHで、酸化剤を使用して発色させることを特徴とする、ケラチン繊維、特に毛髪のようなヒトのケラチン繊維の染色方法。

2. 染色に適する媒体に、酸化染料前駆体として式(1)の2位で置換した少なくとも1種のパラ-アミノフェノールおよびカップリング剤として6-ヒドロキシインドールおよび/または7-ヒドロキシインドールを含有する少なくとも1つの組成物(A)をケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維に適用し、着色はアルカリ性pH

およびその塩から選択する、請求項1から4のいずれか1項に記載の方法。

6. 6-ヒドロキシインドールはカップリング剤としてケラチン繊維に適用する、請求項1から5のいずれか1項に記載の方法。

7. ケラチン繊維に適用する組成物のpHは繊維の最終pH値が8～11であるようなものである、請求項1から6のいずれか1項に記載の方法。

8. 組成物(A)は少なくとも1種の式(1)の化合物を組成物の全重量の0.05～3.5重量%含有する、請求項2から7のいずれか1項に記載の方法。

9. 組成物(A)は組成物の全重量に対し0.01～4重量%の6-ヒドロキシインドールおよび/または7-ヒドロキシインドールを含有する、請求項2から8のいずれか1項に記載の方法。

10. 組成物(A)は上記の式(1)のパラ-アミノフェノールの他に、パラ-フェニレンジアミン、式(1)のものの以外のパラ-アミノフェノール、ピリジンまたはピリミジン由来のパラ複素塩式前駆体、オルソーアミノフェノール、オルソーフェニレンジアミンおよびビスフェニルアルキレンジアミンから選択したオルソまたはパラタイプの他の酸化染料前駆体を含有する、請求項2から9のいずれか1項に記載の方法。

11. 組成物(A)は6-ヒドロキシインドールおよび/または7-ヒドロキシインドールの他に、メターアミノ

フェノール、メターフェニレンジアミン、メターアシルアミノフェノール、メターウレイドフェノール、メターカルブアルコキシアミノフェノール、 $\alpha$ -ナフトールまたは活性メチレン基を有するカップリング剤のような他のカップリング剤を含有する、請求項2から10のいずれか1項に記載の方法。

3. 酸化剤は過酸化水素、尿素過酸化水素、臭素酸アルカリ金属塩および過酸塩から選択する、請求項1または2記載の方法。

4. 式(1)の化合物において、Rはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルまたはイソブチル基または

CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH、-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>OHまたは-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-から選択したモノ-またはポリヒドロキシアルキル基を表わす、請求項1から3のいずれか1項に記載の方法。

5. 式(1)の化合物は次の化合物:

2-メトキシメチル-4-アミノフェノール、

2-エトキシメチル-4-アミノフェノール、

2-プロポキシメチル-4-アミノフェノール、

2-イソプロポキシメチル-4-アミノフェノール、

2-( $\beta$ -ヒドロキシエトキシメチル)-4-アミノフェノール、

2-メチルチオメチル-4-アミノフェノール、

2-( $\beta$ -ヒドロキシエチルチオメチル)-4-アミノフェノール、

2-( $\beta$ ,  $\gamma$ -ジヒドロキシプロピルチオメチル)-4-アミノフェノール

フェノール、メターフェニレンジアミン、メターアシルアミノフェノール、メターウレイドフェノール、メターカルブアルコキシアミノフェノール、 $\alpha$ -ナフトールまたは活性メチレン基を有するカップリング剤のような他のカップリング剤を含有する、請求項2から10のいずれか1項に記載の方法。

12. 組成物(A)は組成物全重量に対し0.3～7重量%のオルソおよび/またはパラタイプの酸化染料前駆体およびカップリング剤を含有する、請求項2から11のいずれか1項に記載の方法。

13. 組成物(A)はカチオン、アニオン、非イオンまたは両性界面活性剤またはその混合物を組成物全重量に対し0.5～5.5重量%の濃度で、有機溶媒を組成物全重量に対し1～4.0重量%の濃度で、増粘剤を組成物全重量に対し0.1～5重量%の濃度で、抗酸化剤を組成物全重量に対し0.05～1.5重量%の割合で、直接染料、香料、金属イオン封鎖剤、フィルム形成剤、トリートメント剤、分散剤、コンディショニング剤、保存料、乳白剤および染色組成物に一般に使用される任意の他の剤を含有する、請求項2から12のいずれか1項に記載の方法。

14. 組成物(A)および(B)は液体、クリームまたはゲル形、または任意の他の安定形で供し、または噴射剤の存在でエアゾル容器に加圧下に充填し、泡を形成することができる、請求項2から13のいずれか1項に記載の方法。

15. 第1段階で、少なくとも1種の式(1)のパラ-アミノフェノールを含有する組成物、第2段階で6-ヒドロキシインドールおよび/または7-ヒドロキシインドールを含有する組成物をケラチン繊維、特にヒトの毛髪に適用し、着色はこの後者組成物に含む酸化剤を使用して免色させ、さもなければこの酸化剤は第3段階で適用し、繊維レベルで形成する混合物のpHは7より大きい、請求項1記載の方法。

16. ケラチン繊維、特にヒトの毛髪に適用後、混合物は10〜40分、好ましくは15〜30分そのままに置き、毛髪をリンスし、シャンプーで洗い、再びリンスし、乾燥する、請求項1から15のいずれか1項に記載の酸化染色方法。

17. 成分の1つは請求項2から14のいずれか1項に記載の組成物(A)から成り、もう1つの成分は請求項2から14のいずれか1項に記載の組成物(B)から成る少なくとも2成分を含み、組成物(A)および(B)のpHは、組成物(A)を90〜100%および組成物(B)を10〜90%の割合で混合後、形成組成物は7より大きいpHを有するようなものであることを特徴とする、ケラチン繊維、特にヒトの毛髪の染色剤。

18. 請求項2から14のいずれか1項に記載の組成物(A)の10〜90%と請求項2から14のいずれか1項に記載の組成物(B)の90〜100%との混合により形成し、7より大きいpHを有することを特徴とする、アルカ

#### 明 細 書

2-位置置換のパラ-アミノフェノールを6-又は7-ヒドロキシインドールと併用してアルカリ媒体中でケラチン繊維を染色する方法及び本方法で使用する組成物。

本発明は、2位置で置換したパラ-アミノフェノールおよび酸化剤を6-または7-ヒドロキシインドールと併用して、アルカリ媒体中でケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維を染色する新規方法およびこの方法で使用する組成物に関する。

ケラチン繊維、特にヒトの毛髪を、酸化染料前駆体(一般に「酸化塩基」と呼ばれる)、特にオルソー、またはパラ-フェニレンジアミン、オルソーまたはパラ-アミノフェノールおよびカップリング剤(着色修正剤と呼ばれる)、特に芳香族メタ-フェニレンジアミン、メタ-アミノフェノールおよびメタ-ジフェノール(これらは酸化塩基の縮合生成物により得た「塩基」着色を調整し、特に強化することができる)を含有する染色組成物により染色することは公知である。

毛髪の酸化染色分野では、酸化染料前駆体およびカップリング剤の研究が行われている。これらの前駆体とカップリング剤により、光線、洗浄、悪天候、発汗に対し、および毛髪が受ける各種処理に対し満足できる耐性を有

り性pHでケラチン繊維の着色に使用するための組成物。

19. 第1区画には請求項2から14のいずれか1項に記載の組成物(A)および第2区画には請求項2から14のいずれか1項に記載の組成物(B)を含むことを特徴とする、複数区画デバイスまたは染色キット。

する着色を毛髪に与え、広範囲の色合いを得ることができる。

2-位置で置換したパラ-アミノフェノールとケラチン繊維用染色組成物にベンゼン型の媒染カップリング剤とを併用することは既知である(フランス特許第2,637,282号明細書)。

酸性媒体中でケラチン繊維を染色する方法は出願人のフランス特許第2,659,228号明細書に記載される。そこには、カップリング剤として6-ヒドロキシインドール、7-ヒドロキシインドールまたはその誘導体とパラ-アミノフェノールのような酸化染料前駆体とを含有する組成物を使用する。しかし、このような方法は繊維に適用後、満足できる着色耐性を示さなかった。

フランス特許第2,636,236号明細書には、カップリング剤として6-ヒドロキシインドールまたは7-ヒドロキシインドールとパラ-アミノフェノールおよびその誘導体類を包含する酸化塩基とを組み合わせて含有する、アルカリ媒体中でケラチン繊維を染色する染色組成物が記載されている。これらの組成物により得た着色は特に光線に対し満足できる耐性を示さなかった。

酸化染料前駆体として2位置で置換したある種のパラ-アミノフェノールを、6-ヒドロキシインドールまたは7-ヒドロキシインドールおよび酸化剤と併用すると、ケラチン繊維、特にヒトの毛髪に適用後、光線、洗浄および悪天候、発汗および毛髪が受ける各種処理に対し耐

性を示す（これらは従来技術のものより特に顕著で、大きい）暖か味のある色合いを有する広範囲の着色をアルカリ性媒体中で得ることができることを本出願人は見出し、これが本発明の主題である。

本発明の目的は、酸化染料前駆体として少なくとも1種の下記式(1)の2位置で置換したパラ-アミノフェノール、カップリング剤として6-ヒドロキシインドールまたは7-ヒドロキシインドールおよびある酸化剤をアルカリ性pHでこれらの繊維に適用することを含む、ケラチン繊維、特に毛髪のようなヒトのケラチン繊維の染色方法である。

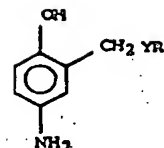
本発明の別の目的は、1つの成分は下記の式(1)の酸化染料前駆体および6-または7-ヒドロキシインドールを含み、別の成分は酸化剤を含む2成分系染色剤である。

本発明の別の目的はアルカリ性媒体でケラチン繊維の染色に使用する各種剤を含有するすぐ使用できる組成物に適用する。

本発明の別の目的は上記方法の使用を可能にする数種の成分を含有する染色必需品または「キット」である。

本発明の他の目的は以下の記載および例を競むと明らかにしよう。

本発明によれば、ケラチン繊維、特に毛髪のようなヒトのケラチン繊維の染色方法は、式(1)



(1)

(式中、Yは酸素原子または硫黄原子を表わし、RはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>モノヒドロキシアルキルまたはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>ポリヒドロキシアルキル基を表わす)の2位置で置換した少なくとも1種のパラ-アミノフェノール、およびその酸付加塩、6-ヒドロキシインドールおよび/または7-ヒドロキシインドールをこれらの繊維に適用し、色は7より高いpHで酸化剤を使用し、現すことに本質的に特徴がある。

本発明方法によれば、染色に適する媒体に酸化染料前駆体として上記式(1)の2位置で置換した少なくとも1種のパラ-アミノフェノールとカップリング剤として6-ヒドロキシインドールおよび/または7-ヒドロキシインドールとを併用する少なくとも1つの組成物(A)をケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維に適用し、色は組成物(A)に含む酸化剤を使用し、または染色に適する媒体に含有する組成物(B)により別別に同時に、または連続して適用してアルカリ性pHで発色する。

一般式(1)のパラ-アミノフェノール化合物のR基の

好ましい定義のうち、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル基はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルまたはイソブチル基を表わし、モノ-またはポリヒドロキシアルキル基は-CH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>OH、-CH<sub>2</sub>、-CHOH-CH<sub>2</sub>、-OHまたは-CH<sub>2</sub>、-CHOH-CH<sub>2</sub>を表わす。

一般式(1)のパラ-アミノフェノール化合物に相当する酸塩は塩酸塩、硫酸塩、臭化酸塩または酒石酸塩から選択するのがよい。

一般式(1)のパラ-アミノフェノールのうち、次の化合物:

- 2-メトキシメチル-4-アミノフェノール、
- 2-エトキシメチル-4-アミノフェノール、
- 2-プロポキシメチル-4-アミノフェノール、
- 2-イソプロポキシメチル-4-アミノフェノール、
- 2-(β-ヒドロキシエトキシメチル)-4-アミノフェノール、
- 2-メチルチオメチル-4-アミノフェノール、
- 2-(β-ヒドロキシエチルチオメチル)-4-アミノフェノール、
- 2-(β、γ-ジヒドロキシプロピルチオメチル)-4-アミノフェノール、

およびその塩類を挙げることができる。

式(1)の好ましい化合物のうち、

- 2-メトキシメチル-4-アミノフェノール、
- 2-エトキシメチル-4-アミノフェノール、

- 2-(β-ヒドロキシエトキシメチル)-4-アミノフェノール、

- 2-メチルチオメチル-4-アミノフェノール

およびその塩類を挙げることができる。

本発明方法によれば、6-ヒドロキシインドールを、カップリング剤として、上記の一般式(1)のパラ-アミノフェノールと併用するのがよい。

酸化剤は過酸化水素、過酸化尿素、臭素酸アルカリ金属塩、または過硫酸塩および過硫酸塩のような過酸塩から選択するのがよい。過酸化水素は特に好ましい。

酸化染料前駆体として式(1)の少なくとも1種のパラ-アミノフェノールおよびカップリング剤として6-ヒドロキシインドールおよび/または7-ヒドロキシインドールを含有する組成物(A)は3~10.5のpHを有することができ、ケラチン繊維の染色に一般に使用されるアルカリ剤、例えば水性アンモニア、炭酸アルカリ金属塩、モノ-、ジ-およびトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンおよびその誘導体、または水酸化ナトリウムまたはカリウムにより、または無機または有機酸、例えば塩酸、酒石酸、クエン酸およびリン酸のような標準的酸性剤により選択値に調整できる。

上記の酸化剤を含有する組成物(B)のpHは、組成物Aと混合後、混合物のpHは7より大きく、好ましくは8~11であるようなものである。

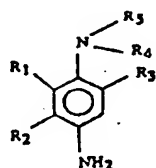
式(1)の化合物は組成物全重量に対し好ましくは0.0

9~3.5重量%の割合でケラチン繊維に適用する組成物に含まれる。これに6-ヒドロキシインドールおよび/または7-ヒドロキシインドールは組成物全重量に対し0.01~4重量%の割合で含まれる。

本発明染色方法で使用する上記の染色組成物は上記の式(1)のパラ-アミノフェノールの他に、そのもの自体既知の他のパラおよび/またはオルソ酸化染料前駆体も含有できる。

オルソまたはパラ型のこれらの酸化染料前駆体はパラ-フェニレンジアミン、式(1)のもの以外のパラ-アミノフェノール、ピリジンまたはピリミジン、例えば2,5-ジアミノピリジン、2-ヒドロキシ-5-アミノピリジン、2,4,5,6-テトラアミノピリミジン、4,5-ジアミノ-1-メチルピラゾールまたは2-ジメチルアミノ-4,5,6-トリアミノピリミジン由来のパラ複素環式前駆体、オルソ-アミノフェノールおよびいわゆる「二重」塩基から選択できる。

パラ-フェニレンジアミンとして、式(2)：



(2)

フェニレンジアミン、2-メチル-5-メトキシ-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-5-メトキシ-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジプロピル-パラ-フェニレンジアミン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジ(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジ(β-ヒドロキシエチル)アニリン、3-クロロ-4-アミノ-N,N-ジ(β-ヒドロキシエチル)アニリン、4-アミノ-N-エチル-N-(カルバモイルメチル)アニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(カルバモイルメチル)アニリン、4-アミノ-N-エチル-N-(β-ピペリジノエチル)アニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-ピペリジノエチル)アニリン、4-アミノ-N-エチル-N-(β-モルホリノエチル)アニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-モルホリノエチル)アニリン、4-アミノ-N-エチル-N-(β-アセチルアミノエチル)アニリン、4-アミノ-N-(β-メトキシエチル)アニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-アセチルアミノエチル)アニリン、4-アミノ-N-エチル-N-(β-メシルアミノエチル)アニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-メシルアミノエチル)アニリン

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は同一または異り、水素またはハロゲン原子、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシ基、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>ヒドロキシアルキル基、カルボキシ基またはスルホ基を表わし、

R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は同一または異り、水素原子、またはアルキル、ヒドロキシアルキル、アルコキシアルキル、カルバモイルアルキル、メシルアミノアルキル、アセチルアミノアルキル、ウレイドアルキル、カルボアルコキシアミノアルキル、スルホアルキル、ピペリジノアルキル、モルホリノアルキルまたはフェニル基を表わし、フェニルは場合によりパラ位置でアミノ基により置換され、あるいはR<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>はこれらが結合する窒素原子と一緒にピペリジノまたはモルホリノ複素環を形成し、但し、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>が水素原子を表わさない場合、R<sub>4</sub>またはR<sub>5</sub>は水素原子を表わす)に相当する化合物およびその化合物の塩を特に挙げることができる。これらのアルキルまたはアルコキシ基は1~4個の炭素原子を有し、特にメチル、エチル、プロピル、メトキシおよびエトキシを表わす。

式(2)の化合物のうち、パラ-フェニレンジアミン、p-トルイレンジアミン、メトキシ-パラ-フェニレンジアミン、クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-パラ-

ン、4-アミノ-N-エチル-N-(β-スルホエチル)アニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-スルホエチル)アニリン、N-(4'-アミノフェニル)モルホリン、N-(4'-アミノフェニル)ピペリジン、2-ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、フルオロ-パラ-フェニレンジアミン、カルボキシ-パラ-フェニレンジアミン、スルホ-パラ-フェニレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、2-(n-プロピル)-パラ-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-3-メチル-パラ-フェニレンジアミン、N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、N-ジヒドロキシプロピル-パラ-フェニレンジアミン、N-(4'-アミノフェニル)-パラ-フェニレンジアミンまたはN-フェニル-パラ-フェニレンジアミンを挙げることができる。

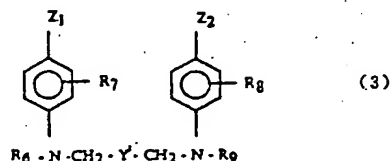
これらのパラ-フェニレンジアミンは遊離塩基形で、または塩酸塩、臭化水素酸塩、または硫酸塩のような塩形で染色組成物中に導入できる。

式(1)のもの以外のパラ-アミノフェノールのうち、p-アミノフェノール、2-メチル-4-アミノフェノール、2-クロロ-4-アミノフェノール、3-クロロ-4-アミノフェノール、2,6-ジメチル-4-アミノフェノール、3,5-ジメチル-4-アミノフェノール



ル、2, 3-ジメチル-4-アミノフェノール、2, 5-ジメチル-4-アミノフェノール、2-(β-ヒドロキシエチル)-4-アミノフェノール、2-メトキシ-4-アミノフェノール、3-メトキシ-4-アミノフェノール、3-(β-ヒドロキシエトキシ)-4-アミノフェノール、2-アミノメチル-4-アミノフェノールまたは2-(β-ヒドロキシエチルアミノメチル)-4-アミノフェノールを挙げることができる。

いわゆる「二重」塩基は式：



〔式中、

Z<sub>1</sub>, および Z<sub>2</sub> は同一または異り、ヒドロキシ基またはNHR<sub>1</sub>。基 (R<sub>1</sub> は水素原子または低級アルキル基を表わす) を表わし、

R<sub>7</sub>, および R<sub>8</sub> は同一または異り、水素原子、またはハロゲン原子、またはアルキル基を表わし、

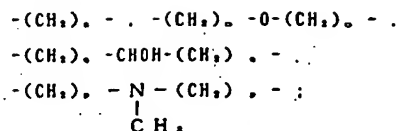
R<sub>9</sub>, および R<sub>10</sub> は同一または異り、水素原子またはアルキル、ヒドロキシアルキルまたはアミノアルキル基を表わし、アミノ基は置換することができる、

キシベンゼン、6-メチル-1-ヒドロキシ-2-アミノベンゼンまたは4-メチル-1-アミノ-2-ヒドロキシベンゼンのようなオルソ-アミノフェノールおよびオルソ-フェニレンジアミンから選択される。

上記の、ケラチン繊維の染色に適用する組成物はカップリング剤として使用する6-ヒドロキシインドールおよび/または7-ヒドロキシインドールの他にメタ-ジフェノール、メタ-アミノフェノール、メタ-フェニレンジアミン、メタ-アシルアミノフェノール、メタ-ウレイドフェノール、メタ-カルボアルコキシアミノフェノール、α-ナフトールのようなそのもの自体既知の他のカップリング剤、またはβ-ケトン化合物またはピラゾロンのような活性メチレン基を有するカップリング剤も含有できる。

これらのカップリング剤のうち、2, 4-ジヒドロキシフェノキシエタノール、2, 4-ジヒドロキシアニソール、メタ-アミノフェノール、レゾルシノールモノメチルエーテル、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、2-メチル-5-アミノフェノール、N-(β-ヒドロキシエチル)-2-メチル-5-アミノフェノール、N-(β-メチルアミノエチル)-2-メチル-5-アミノフェノール、2, 6-ジメチル-3-アミノフェノール、6-ヒドロキシベンゾモルホリン、2, 4-ジアミノアニソール、2, 4-ジアミノフェノキシエタノール、6-アミノベンゾモルホリン、〔2-(β-ヒ

Y' は次の基：



(式中、nは0～8の整数であり、m、qおよびpは0～4の整数である) から成る基から取った基を表わす) に相当するビスフェニルアルキレンジアミンであり、この塩基は酸付加塩の形で供することもできる。

上記アルキルまたはアルコキシ基は1～4個の炭素原子を有する基、特にメチル、エチル、プロピル、メトキシおよびエトキシを表わすことが好ましい。

式(3)の化合物のうち、N, N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N, N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1, 3-ジアミノ-2-プロパノール、N, N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N, N'-ビス(4'-アミノフェニル)エチレンジアミン、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N, N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス(4-メチルアミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス(エチル)-N, N'-ビス(4'-アミノ-3'-メチルフェニル)エチレンジアミンを挙げることができる。

オルソ型の酸化染料前駆体は1-アミノ-2-ヒドロ

キシエチル)アミノ-4-アミノ)フェノキシエタノール、2-アミノ-4-(β-ヒドロキシエチル)アミノ)アニソール、2, 4-ジアミノフェニルβ, γ-ジヒドロキシプロピルエーテル、2, 4-ジアミノフェノキシエチルアミン、1, 3-ジメトキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3, 5-トリメトキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-アミノ-3, 4-メチレンジオキシベンゼン、1-ヒドロキシ-3, 4-メチレンジオキシベンゼン、2-クロロ-6-メチル-3-アミノフェノール、2-メチル-3-アミノフェノール、2-クロロレゾルシノール、6-メトキシ-3-ヒドロキシエチルアミノアニリン、1-エトキシ-2-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-4-アミノベンゼン、3-ジエチルアミノフェノール、1, 3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、1-ヒドロキシ-2, 4-ジクロロ-3-アミノベンゼン、4, 6-ヒドロキシエトキシ-1, 3-ジアミノベンゼン、4-メチル-6-エトキシ-1, 3-ジアミノベンゼン、4-クロロ-6-メチル-3-アミノフェノール、6-クロロ-3-トリフルオロエチルアミノフェノールおよびその塩を特に挙げることができる。

当業者に周知であるように、特に6-ヒドロキシインドールおよび/または7-ヒドロキシインドールと併せたパラ-アミノフェノール、アゾ染料、アントラキノン染料またはベンゼン系列のニトロ化誘導体のような直接

染料により導入された着色を修色し、または特に強化する目的でこれらの組成物に添加できる。

本発明方法で使用する染色組成物に使用する併せたバラおよび／またはオルソ型の酸化染料前駆体およびカップリング剤は組成物重量に対し0.3～7重量%を要することが好ましい。

本発明方法で使用する染色組成物は、その好ましい態様としてアニオン、カチオン、非イオンまたは両性界面活性剤またはその混合物も含有する。これらの界面活性剤のうち、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルナフタレンスルホネート、サルフェート、エーテルサルフェートおよび脂肪アルコールスルホネート、第4級アンモニウム塩、例えばトリメチルセチルアンモニウムブロミド、またはセチルピリジニウムブロミド、場合によりオキシエチレン化脂肪酸エタノールアミド、ポリオキシエチレン化酸、アルコールまたはアミン、ポリグリセロール化脂肪アルコール、ポリオキシエチレン化またはポリグリセロール化アルキルフェノール、およびポリオキシエチレン化アルキルサルフェートを挙げることができる。

これらの界面活性剤は組成物全重量に対し0.5～5.5重量%、好ましくは2～5.0重量%の割合で組成物に含む。

これらの組成物は、水に十分に溶解しない成分を可溶化する有機溶媒を含有することもできる。これらの溶媒

のうち、例としてC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>低級アルコール（例えばエタノールまたはイソプロパノール）、グリセロール、グリコールまたはグリコールエーテル（例えば2-ブトキシエタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびジエチレングリコールのモノエチルエーテルおよびモノメチルエーテル）、および芳香族アルコール（例えばベンジルアルコールまたはフェノキシアルコール）、類似物およびその混合物を挙げることができる。

溶媒は組成物全重量に対し1～40重量%、特に5～30重量%の割合で含むのがよい。

本発明方法に使用する組成物に添加しうる増粘剤はアルギン酸ナトリウム、アラビアガム、場合により架橋アクリル酸ポリマー、セルロース誘導体またはキサンタンガムのようなヘテロバイオポリサッカライドから選択できる。ベントナイトのような無機増粘剤を使用することもできる。

これらの増粘剤は組成物全重量に対し0.1～5重量%、特に0.2～3重量%の割合で含むのがよい。

組成物に含みうる酸化剤は特に亜硫酸ナトリウム、チオグリコール酸、亜硫酸水素ナトリウム、デヒドロアスコルビン酸、ハイドロキノンおよびホモゲンチシン酸から選択される。

これらの酸化剤は組成物全重量に対し0.05～1.5重量%の割合で組成物に含む。

これらの組成物は例えば浸透剤、金属イオン封鎖剤、

香料、緩衝剤、分散剤、トリートメント剤、コンディショニング剤、フィルム形成剤、保存料、乳白剤などのような他の香粧的に許容しうる補助剤を含有することもできる。

毛髪に適用される組成物は液体、クリームまたはゲル形、またはケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色するのに適する任意の他の形のような各投形で供することができる。これらの組成物は噴射剤の存在でエアゾル容器に加圧下に充填し、泡を形成することができる。

本発明の別の目的は上記の方法で使用するすぐ使用できる組成物である。

特に好ましい態様によれば、本方法は一方では成分(A)の形で酸化染料前駆体として上記の式(1)に相当する少なくとも1種のパラ-アミノフェノール、およびカップリング剤として6-ヒドロキシインドールおよび／または7-ヒドロキシインドールを染色に適する媒体中に含有する組成物および他方では成分(B)の形で上記の酸化剤を含有する組成物を別々の形で貯蔵し、上記のようにこの混合物をケラチン繊維に適用する前にその場でこれらを混合する準備段階を含み、形成組成物は7より大きい、好ましくは8～11のpH値を有する。

本発明によれば、染色方法は得た混合物を毛髪に適用し、10～40分、好ましくは15～30分混合物にさらし、次いで毛髪をリンスし、シャンプーで洗浄し、再びリンスして乾燥することにある。

本発明によれば、式(1)のパラ-アミノフェノール、6-ヒドロキシインドールおよび／または7-ヒドロキシインドールおよび適用直前に第2段階で適用する組成物中に導入し、さもなければ第3段階でケラチン繊維に添加できる酸化剤を含有する組成物を別別に適用することもできる。繊維にその場所で形成する混合物は7より大きいpHを有し、暴露、洗浄および乾燥条件は上記と同じである。

本発明の別の目的は少なくとも2成分から成り、成分の1つは上記の成分(A)から成り、もう1つの成分も上記の成分(B)から成り、組成物(A)および(B)のpHは成分(A)を90～100%、および成分(B)を10～90%の割合で混合後、形成組成物は7より大きい、好ましくは8～11のpHを有するようなものであることを本質的に特徴とする、ケラチン繊維、特にヒトの毛髪の染色剤である。

ケラチン繊維に適用する組成物は、特に酸化剤を含有する10～90%の成分(A)と90～100%の成分(B)の混合物から形成し、7より大きい、好ましくは8～11のpHを有する。

この2成分染色剤は本発明の別の目的を構成する複数区画デバイスまたは染色キット、または区画の1つの成分(A)を含有し、第2区画は成分(B)を含有する任意の他の複数区画包装系に包装できる。これらのデバイスは特に出願人の特許US-A-4,823,985号明細書に

配成のデバイスのような、所望混合物を毛髪に適用する要素を備えることができる。

以下の例は限定することなく本発明を説明するためのものである。

#### 例 1 ~ 5

毛髪の染色は90%白髪を有するパーマメントウェーブまたはパーマメントウェーブをかけない灰色毛髪に染色組成物(A) および酸化剤組成物(B) の混合物を適用して行う。

この混合物は作用させたまま30分置き、次いで毛髪はリンスし、シャンプーで洗う。乾燥後、毛髪は下表底部に記した色合いに染色される。

g	1	2	3	4
A) 染色組成物				
6-ヒドロキシインドール	0.532	0.798	0.266	
7-ヒドロキシインドール				0.532
2-メトキシメチル-4-アミノフェノール	0.486	0.918	0.918	0.612
3-アミノ-6-メチルフェノール			0.246	
6-(β-ヒドロキシエトキシ)-1,3-ジアミノベンゼン			0.482	
基質1			X	X
基質2	X	X		
水、十分な量	100	100	100	100
B) 酸化剤組成物				
過酸化水素溶液、20容量	100	100	100	100
リン酸pHにする十分量	3	3	3	3
1/3 A + 2/3 B w/w 混合物			X	
A : B w/w 混合物	X	X		X
混合物のpH	9.8	9.8	9.6	9.8
90%白髪を有するパーマメントウェーブ毛髪に得た色合い	銅色黄金 ブロンド 色	銅色暗色 ブロンド 色	銅色赤色 クリ色 暗色 ブロンド 色	強い真珠 丸色 ブロンド 色

g	5	6	7	8
A) 染色組成物				
6-ヒドロキシインドール	0.532	0.532	0.532	0.266
2-メトキシメチル-4-アミノフェノール	0.612			
2-エトキシメチル-4-アミノフェノールヒドロクロリド		0.815		
2-(β-ヒドロキシエトキシメチル)-4-アミノフェノール1水物モノタートレート			1.405	
2-メチルチオメチル-4-アミノフェノール				0.338
基質3	X			
基質2		X	X	X
水、十分な量	100	100	100	100
B) 酸化剤組成物				
過酸化水素溶液、20容量	100	100	100	100
リン酸pHにする十分量	3	3	3	3
A : B w/w 混合物	X	X	X	X
混合物のpH	10.0	9.5	9.5	9.6
90%白髪を有するパーマメントウェーブをかけない灰色天然毛髪に得た色合い			黄金銅色	
90%白髪を有するパーマメントウェーブ灰色天然毛髪に得た色合い	強い黄金 銅色	強い銅色		弱い黄金 銅色

#### 染色基質1号

オクチルドデカノール、Eutanol G

の名称でヘンケル社が販売

8 g

トリエタノールアミンラウリルサルフ

ェート、40% AM 含有

1.2 g AM

エチルアルコール

10.5 g

ベンジルアルコール

10 g

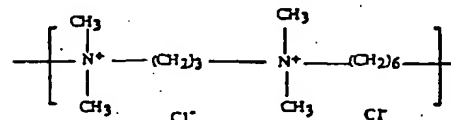
オレオセチルアルコール、30モルの

エチレンオキシドによりオキシエチレン化

2.7 g

カチオンポリマー溶液、60% AM

含有、反復単位：



から成る

2.22 g AM

モノエタノールアミン

7.2 g

リノール酸ジエタノールアミド、

Comperian F の名称でヘンケル社

が販売

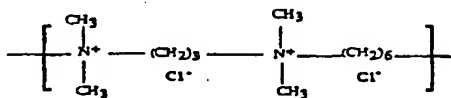
8 g

20% アンモニア水溶液

10.2 g

ピロ亜硫酸ナトリウム水溶液、

3.5% AM含有	0.46 g AM
ハイドロキノン	0.15 g
1-フェニル-3-メチル-5-	
ピラゾロン	0.2 g
金属イオン封鎖剤	十分量
着色基質 2号	
オクチルドデカノール、Eutanol G	
の名称でヘンケル社が販売	8 g
オレイン酸	20 g
モノエタノールアミンラウリルエーテル	
サルフェート、Sipon LM 35の名称	
でヘンケル社が販売	3 g
エチルアルコール	10 g
ベンジルアルコール	10 g
セテアリールアルコール、33モルの	
エチレンオキシドによりオキシエチ	
レン化、Simulsol GSの名称でセ	
ビック社が販売	2.4 g
エチレンジアミンテトラ酢酸	0.2 g
反復単位:	



%のAM含有	3 g AM
オレインアルコール	5 g
ココナツ油酸ジエタノールアミド	12 g
プロピレングリコール	3.5 g
ジプロピレングリコール	0.5 g
エチルアルコール	7.0 g
プロピレングリコールモノメチルエー	
テル	9 g
ピロ亜硫酸ナトリウム水溶液、	
35%のAM含有	0.46 g AM
酢酸アンモニウム	0.8 g
モノエタノールアミン、	pH=9.8までの
	十分量
酸化剤	十分量
金属イオン封鎖剤	十分量

から成るカチオンポリマー、60%の

AM含有	2.2 g AM
モノエタノールアミン	7.5 g
リノール酸ジエタノールアミド、	
Comperlan Fの名称でヘンケル社	
が販売	8 g
20%アンモニア水溶液	10.2 g
ピロ亜硫酸ナトリウム水溶液、	
35%のAM含有	0.46 g AM
ハイドロキノン	0.15 g
1-フェニル-3-メチル-5-	
ピラゾロン	0.2 g
着色基質 3号	
オレインアルコール、2モルのグリセ	
ロールによりポリグリセロール化	4 g
オレインアルコール、4モルのグリセ	
ロールによりポリグリセロール化、	
78%のAM含有	5.7 g AM
オレイン酸	3.0 g
オレインアミン、2モルのエチレ	
ンオキシドによりオキシエチレン化、	
Ethomeen O 12の名称でアクゾ社	
が販売	7 g
ジエチルアミノプロピルラウリルアミン	
サクシナメート、ナトリウム塩、55	

## 国際調査報告

International application No.  
PCT/TR 93/00349

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC <sup>5</sup> A61K7/13		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Magnetic documents searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC <sup>5</sup> A61K		
Documents are searched other than in reference documents to the extent that such documents are indicated in the fields searched		
Electronic data has been consulted during the international search (nature of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevance to claim No.
Y	EP,A,0 395 637 (WELLA AKTIEGESELLSCHAFT) <sup>1</sup> 7 November 1990 see the whole document	1-10
Y	FR,A,2 636 236 (L'OREAL) 16 March 1990 cited in the application see the whole document	1-10
Y	FR,A,2 636 235 (L'OREAL) 16 March 1990 see page 9, line 26 - page 10, line 18; claim 1	1-10
A	EP,A,0 359 618 (L'OREAL) 21 March 1990 cited in the application see claims	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family name.		
* Special categories of cited documents: "A" document is cited as the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. "T" scientific documents are cited as prior art to the international filing date. "L" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "O" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "P" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "I" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "E" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "S" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "B" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "C" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "D" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "F" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "G" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "H" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "J" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "K" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "L" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "M" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "N" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "O" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "P" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "Q" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "R" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "S" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "T" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "U" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "V" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "W" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "X" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "Y" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such. "Z" documents which are cited as prior art to the international filing date are cited as such.		
Date of the actual examination of the international search 24 June 1993 (24.06.93)		Date of mailing of the international search report 08 July 1993 (08.07.93)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE Friedrichstr.		Authorized office Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1993)

国际调查报告

International application No.  
PCT/FR 93/00349

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP-A-0 446 132 (L'OREAL) 11 September 1991 cited in the application see claims 1,3,4,7	1-10

Form PCT/ISA/210 (continuation of annex A) (July 1992)

特表平6-508376 (10)

国际调查报告

FR 9300349  
SA 72656

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the international search report.  
The members are as cited in the European Patent Office EDP file as  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 24/06/93

Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0395837	07-11-90	DE-A- 3914253 US-A- 4997451	31-10-90 05-03-91
FR-A-2636236	16-03-90	LU-A- 87337 AU-B- 626579 AU-A- 4120789 BE-A- 1002235 CH-A- 679551 DE-A- 3930473 GB-A, B 2224518 JP-A- 2121912 NL-A- 8902281	06-04-90 06-08-92 15-03-90 30-10-90 13-03-92 15-03-90 09-05-90 09-05-90 02-04-90
FR-A-2636235	16-03-90	LU-A- 87336 AU-A- 4120489 BE-A- 1003574 CH-A- 679450 DE-A- 3930474 GB-A, B 2224517 JP-A- 2121913 NL-A- 8902280 US-A- 5034015	06-04-90 15-03-90 28-04-92 28-02-92 15-03-90 09-05-90 09-05-90 02-04-90 23-07-91
EP-A-0359618	21-03-90	FR-A- 2637282 JP-A- 2113071 US-A- 5053052 US-A- 5202487	06-04-90 25-04-90 01-10-91 13-04-93
EP-A-0446132	11-09-91	FR-A- 2659228 AU-A- 7269291 US-A- 5207798	13-09-91 12-09-91 04-05-93

For more details about this annex, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/93